$Mg\text{-}B_2O_3\text{-}TiO_2$系的自蔓延高温合成机理*

王明远 李俊寿 武小娟 李苏 赵芳

(中国人民解放军军械工程学院 先进材料研究所 石家庄 050003)

摘 要 根据对$Mg\text{-}B_2O_3\text{-}TiO_2$体系的热力学计算结果, 对反应的顺序做出初步判断; 然后用Cu楔块燃烧波淬息法分析SHS反应各区域产物的组成及形貌变化, 研究了晶体的合成和生长机理。热力学计算结果表明: 在反应过程中首先由Mg还原B_2O_3得到B和MgO, 其次Mg还原TiO_2得到Ti和MgO, 最后B与Ti结合生成TiB_2。对于在反应过程中的中间产物, 生成Ti_3O_5、Ti_2O_3、TiO的可能性依次降低。实验结果表明: 在燃烧中心由于反应较完全, 没有产生中间产物; 反应次中心和边缘的温度仍然较高, 有少量的Ti_2O_3、TiO; 在燃烧底部因温度较低反应不完全, 因而有少量的Ti_3O_5, 实验结果与热力学分析结果吻合。在反应过程中MgO先形核长大, 部分TiB_2附着在MgO上形核, 随着温度的升高形成了细小的颗粒; 部分TiB_2在粗大的MgO之间独立形核, 生长成典型的六角晶型; TiB_2的生长机理属于L-S机理, B和Ti交互富集生成了典型的六角晶型。

关键词 无机非金属材料, TiB_2, SHS, 燃烧波淬息法, 合成机理

分类号 TB333 文章编号 1005-3093(2015)01-0032-07

Self-propagating High Temperature Synthesis Mechanism of $Mg\text{-}B_2O_3\text{-}TiO_2$ System

WANG Mingyuan LI Junshou** WU Xiaojuan LI Su ZHAO Fang

(Institute of Advanced Materials, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51172281.

Manuscript received May 6, 2014; in revised form July 31, 2014.

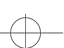
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0311)87994734-807, E-mail: lijs258@163.com

ABSTRACT The order of reactions for $Mg\text{-}B_2O_3\text{-}TiO_2$ system was determined by thermodynamic calculation. Then the composition and morphology evolution of the product prepared by self-propagating high temperature synthesis were analyzed in terms of reaction zones of the process by Cu wedge combustion wave quenching method. The formation and growth mechanism of the TiB_2 crystal grains was investigated as well. The results of thermodynamic calculation show that in the process of SHS reaction B and MgO were firstly obtained by reduction reaction between Mg and B_2O_3, then Ti and MgO was obtained by reduction reaction between Mg and TiO_2; finally B reacts with Ti to form TiB_2. In this process, the formation possibility of the intermediate products decreases corresponding to the following order: Ti_3O_5、Ti_2O_3 and TiO. The experimental results show that no intermediate products may be detected in the combustion center, where the reaction was entirely complete; however in zones near the center or at the edge there existed a small amount of Ti_2O_3 and TiO, where temperature was not high enough for completing the reaction; at the bottom zone of the combustion there existed a little Ti_3O_5, where temperature was too low for the reaction. Therefore, thermodynamic prediction coincides well with experimental results. It follows that during the reaction process of SHS, MgO firstly nucleates and grows up, while TiB_2 may form through tow ways, by one way TiB_2 nucleates on MgO crystals, and then grows into tiny particles as the rising temperature; by the other way TiB_2 independently nucleates and grows up into hexagonal crystal in between large MgO crystals. The growth of TiB_2 follows typical L-S mechanism; B and Ti alternatively gather and grow up to form hexagonal crystal.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, TiB_2, SHS, combustion wave quenching rate method, synthesis mechanism

非氧化物陶瓷材料二硼化钛(TiB_2)是B-Ti二元系中最稳定的化合物, 熔点高、硬度高、耐磨性高, 还具有良好的导电性、抗氧化性和耐热冲击性[1, 2]。很多学者对TiB_2及其复相陶瓷开展了大量卓有成效的研究工作。王为民[3]等用$Mg\text{-}B_2O_3\text{-}TiO_2$体系制备$TiB_2$, 研究了体系在反应过程中的物理、化学变化和

* 国家自然科学基金51172281资助项目。
2014年5月6日收到初稿; 2014年7月31日收到修改稿。
本文联系人: 李俊寿



TiB_2微粉的微观形貌。傅正义[4]等用B和Ti反应合成TiB_2, 研究了原料组成, 稀释剂含量等因素对TiB_2合成的影响。马爱群[5]等研究TiB_2合成机理的优势区相图, 阐释了碳热还原法制备TiB_2的反应机理。李臻熙[6]等研究了Ti-48Al+B合金中硼化物的生长机理, 亦即TiB_2在合金中的生长机理。

作者所在课题组在前期的研究工作中完善了用自蔓延高温合成(SHS)工艺制备高纯TiB_2超细粉体的工艺, 本文在前期工作的基础上用燃烧波淬息法[7]研究TiB_2超细粉体的合成机理。先基于对Mg-B_2O_3-TiO_2体系燃烧反应的热力学计算结果分析该体系化学反应的顺序, 然后以Mg、B_2O_3、TiO_2为原料用Cu楔块燃烧波淬息法合成TiB_2复合粉末, 通过分析研究Cu楔块各区域反应产物的组成及形貌变化, 探索TiB_2粉体的合成和生长机理。

1 对Mg-B_2O_3-TiO_2体系的热力学分析

利用吉布斯自由能函数第一近似计算出各反应的吉布斯自由能, 进而确定各反应进行的顺序, 并对各反应区的物相做出初步判断[8]。吉布斯自由能函数第一近似计算方程为

$$\Delta G_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta \qquad (1\text{-}1)$$

Ti有多种价态, 因此在Ti的还原过程中可能出现Ti的低价化合物Ti_3O_5、Ti_2O_3和TiO。Mg-B_2O_3-TiO_2体系可能发生的化学反应有

$$TiO_2 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgO \qquad (1\text{-}2)$$

$$TiO_2 + Mg \rightarrow TiO + MgO \qquad (1\text{-}3)$$

$$2TiO_2 + Mg \rightarrow Ti_2O_3 + MgO \qquad (1\text{-}4)$$

$$3TiO_2 + Mg \rightarrow Ti_3O_5 + MgO \qquad (1\text{-}5)$$

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO \qquad (1\text{-}6)$$

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO \qquad (1\text{-}7)$$

$$2B + Ti \rightarrow TiB_2 \qquad (1\text{-}8)$$

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg \rightarrow TiB_2 + 5MgO \qquad (1\text{-}9)$$

根据第一近似计算方程分别计算以上各反应式的吉布斯自由能, 得到各反应的吉布斯自由能与温度的关系, 如图1所示。

从图1可以看出: 在室温上述反应的先后顺序是(1-6)、(1-9)、(1-7)、(1-8)、(1-2)、(1-5)、(1-4)、(1-3)。当温度低于650K时, 由于Mg熔点较低, Mg与O_2最先反应生成MgO(1-6); 当温度高于650K后, TiO_2+B_2O_3+5Mg反应生成TiB_2+5MgO的可能性最大(1-9)。在混料不均的情况下, 如果先不考虑(1-9), Mg与B_2O_3反应还原出B原子的可能性最大(1-7); 随着温度的升高Mg还原TiO_2得到B原子(1-2), 然后Ti原子和B原子结合生成TiB_2(1-8)。在SHS过程中生

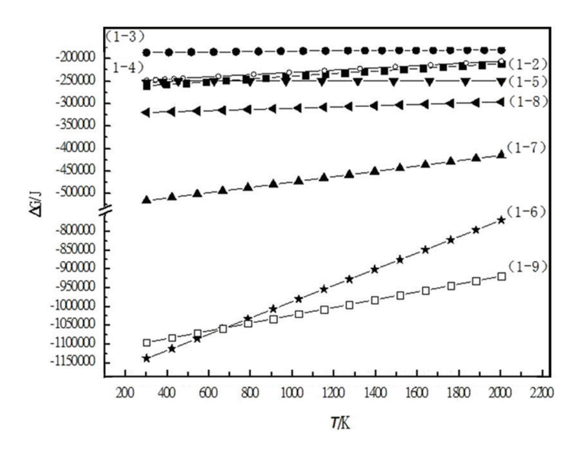


图1 Mg-B_2O_3-TiO_2体系各反应式的吉布斯自由能随温度变化的曲线

Fig.1 Gibbs free energy function curve of equations in Mg-B_2O_3-TiO_2 system

成了Ti_3O_5、Ti_2O_3、TiO等中间产物, 且其生成的可能性依次降低。根据图1可分析出, MgO作为一种稀释剂可减缓反应速率, 降低体系的绝热燃烧温度, 有利于TiB_2的合成。为了弥补部分Mg和低熔点B_2O_3的挥发, 可在反应体系中加入过量的Mg和B_2O_3。同时, 过量的Mg和B_2O_3还可降低反应体系的绝热燃烧温度[9-11], 有利于TiB_2的合成。

2 实验方法

将混合均匀的物料放入模具并压实, 用钨丝将其引燃使其发生自蔓延(SHS)反应。物料的反应式为

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg \rightarrow TiB_2 + 5MgO$$

实验中采用铜楔块燃烧波淬冷法研究SHS过程中产物的组成和形貌变化, 如图2所示。铜具有良好的导热性, 因此在反应过程中大量的热量被吸收, 导致反应中途停止, 使燃烧产物可以划分为反应区、预反应区以及未反应区。各区域的产物进行XRD和SEM分析, 探讨在反应过程中产物的形貌和组成变化。

自蔓延燃烧的过程十分复杂, 使体系合成机理

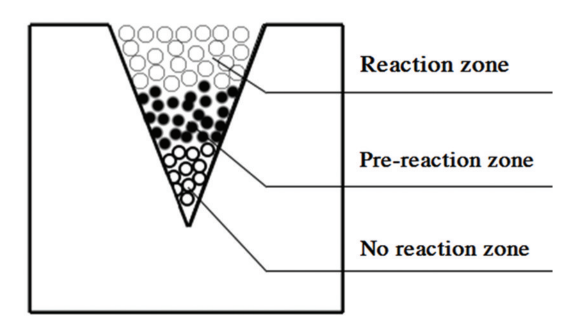


图2 铜楔块燃烧波淬冷法示意图

Fig.2 Schematic of Cu wedge combustion wave quenching cooling method

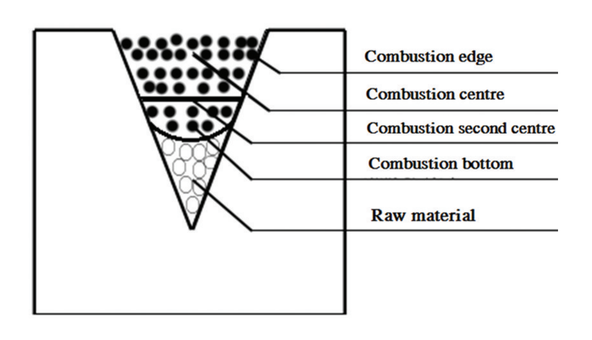


图3 铜楔块燃烧波淬冷法示意图

Fig.3 Schematic of Cu wedge combustion wave quenching cooling method

的研究极为困难。本文在图2所示的反应区、预反应区、未反应区的基础上，按图3中所示的燃烧中心、燃烧边缘、燃烧次中心、燃烧底部等四个部位分别取样，进行XRD和SEM分析，以揭示晶体的合成机理。

3 结果和讨论

图4(a)、(b)、(c)、(d)分别给出了燃烧中心、燃烧边缘、燃烧次中心和燃烧底部的XRD图。

在燃烧中心，由于散热速度较低，在高温停留的时间较长，(1-9)的反应较为充分，得到了TiB_2+MgO两相产物。在燃烧次中心，由于燃烧波蔓延速率降低不能提供足够的热量，使Ti的还原反应受到影响，有部分TiO_2还原生成了中间产物TiO和Ti_3O_5。在燃烧边缘，热量被铜楔块大量吸收使温度迅速降低，Mg还原TiO_2不完全，产生了TiO相。在燃烧区域的底部，温度的急速降低导致反应中止，生成了少量Ti_3O_5。

将燃烧产物各区域分离后经研磨得到较细的粉末，如图5所示。粉末的粒径大多集中在50 μm，少量粉粒的粒径超过100 μm，也有一些低于10 μm的粉粒。由于是手工研磨，粉粒粒径的区别较大。

图6给出了试样燃烧区域底部的SEM图。图中部分粗大颗粒上呈簇状附着着细小的颗粒。颗粒呈不规则球状，粒径大多小于30 nm。由形核功公式$\Delta G^*=16\pi\sigma^3 T_m^2/3(L_m\cdot\Delta T)^2$可知，$\Delta G^*$与$(\Delta T)^2$成反比，过冷度越大所需的形核功越小。因此，在温度较低的燃烧底部MgO应该首先形核并长大；TiB_2附着在已长大的MgO晶体上形核，但因温度较低TiB_2晶核来不及长大，形成了如图所示的形貌。

图6(b)给出了(a)图中所示区域的局部放大图。可以看出，在部分MgO晶体表面附着有细小的颗粒。分析结果表明，这些细小的颗粒是来不及长大的TiB_2。图7给出了Mg-TiO_2-B_2O_3体系的SHS反应机理示意图。在点火过程中，因于B_2O_3的熔点(723 K)

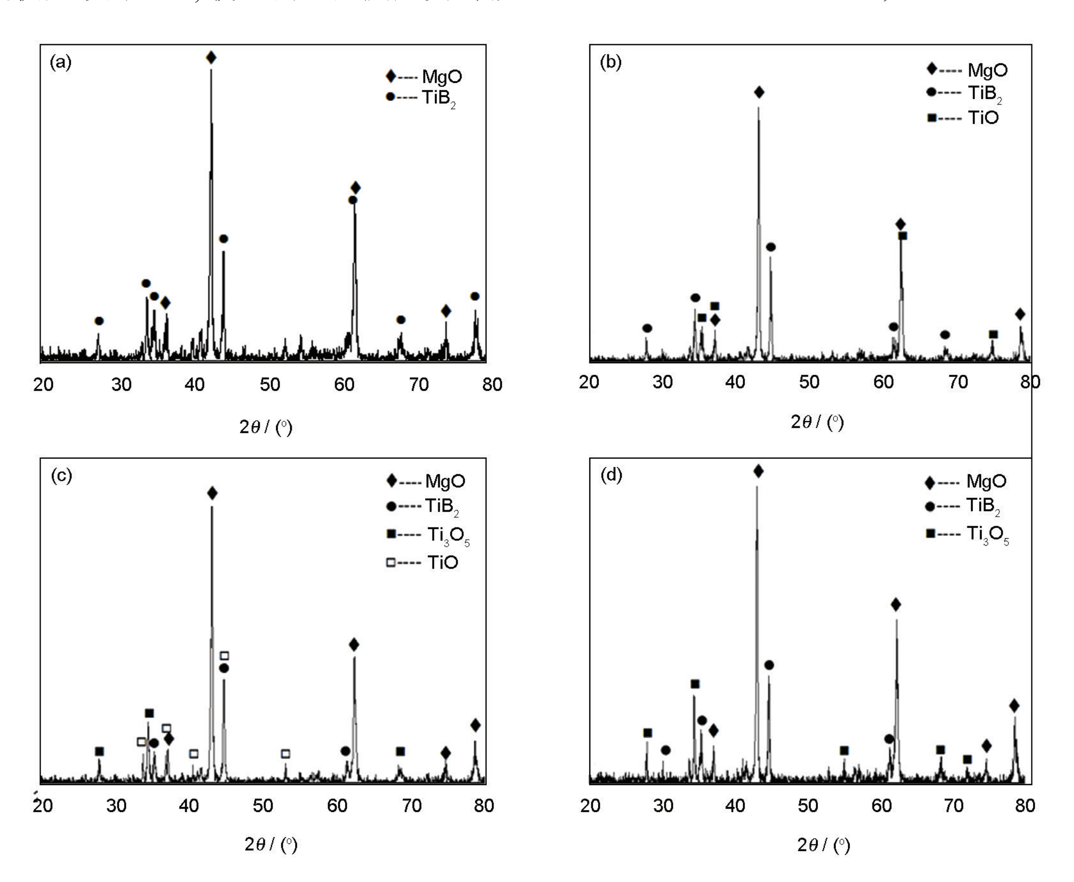


图4 各反应区燃烧产物XRD图

Fig.4 XRD patterns of combustion products in reaction zone

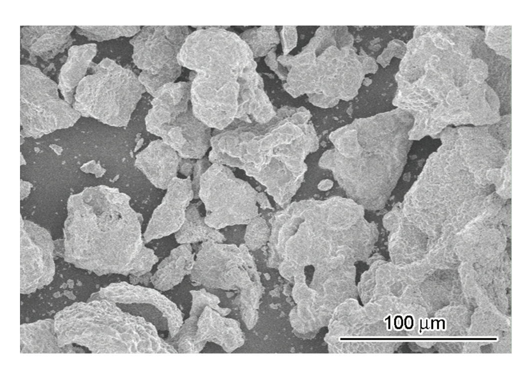


图5 燃烧产物低倍SEM图
Fig.5 SEM of combustion product

最低而先熔化; 随后, 熔点(922 K)次低的Mg也熔化; TiO_2的熔点(2116 K)最高, 在点火温度还没有熔化, 因而被包围在Mg/B_2O_3熔体中。结合热力学分析结果可知, Mg与B_2O_3先发生液-液反应生成MgO和B[12-13], 然后Mg与TiO_2发生液-固反应生成MgO和Ti, 最后Ti原子与B原子结合生成TiB_2。

在反应过程中MgO晶体的形核和长大消耗了部分热量, 而在Mg与B_2O_3发生液-液反应、Mg与TiO_2发生液-固反应时放出大量的热, 使微小区域内的温度急速升高, 相互诱发而维持燃烧反应迅速蔓

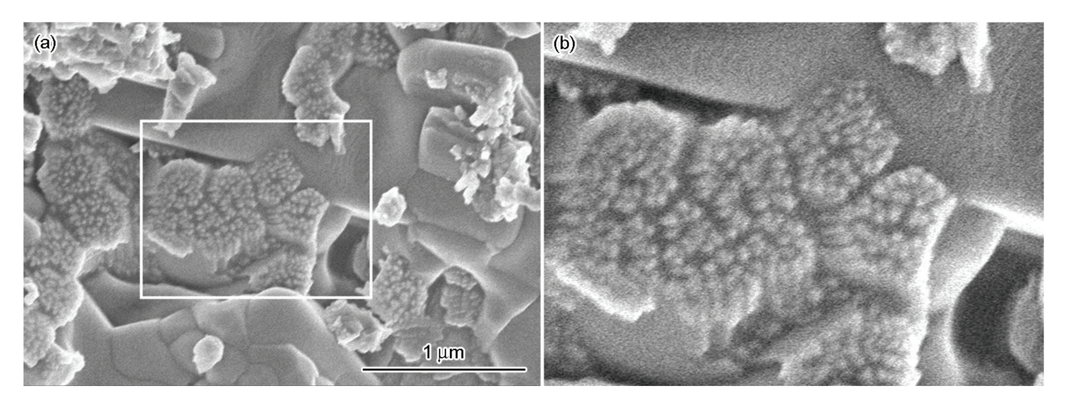


图6 燃烧底部SEM图
Fig.6 SEM of combustion bottom, (a) TiB_2 particles grow up too late, (b) enlarged view of the area

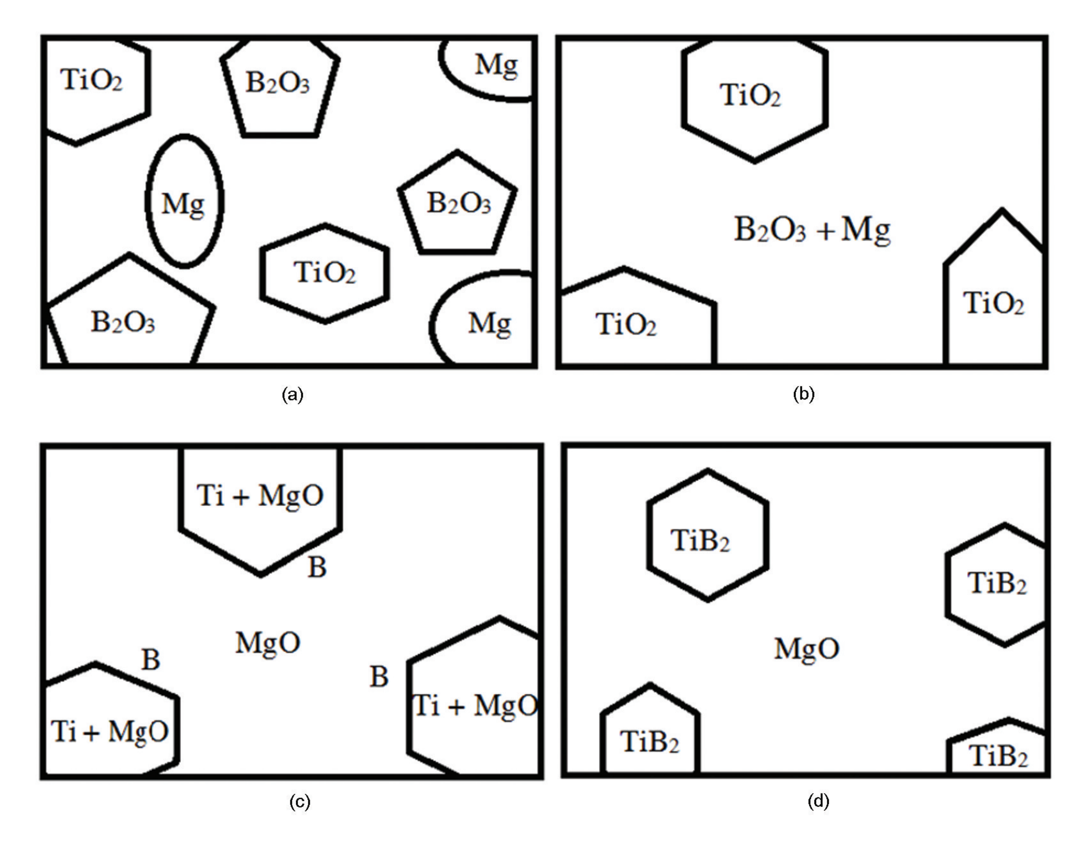
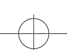


图7 Mg-TiO_2-B_2O_3体系的SHS反应机理示意图
Fig.7 SHS reaction mechanism of Mg-TiO_2-B_2O_3 system, (a) raw materials, (b) Mg and B_2O_3 melted, (c) B and Ti replaced by Mg, (d) TiB_2 synthesized by B and Ti



延[14]。MgO晶体形核长大需要大量的热使部分附着在其表面形核的TiB_2来不及长大, 形成了图6(b)所示的形貌。在其他区域, 较高的局部温度使独立形核的TiB_2晶体得到了一定的能量和生长空间, 使其不同程度的长大。同时, 各区域散热条件的不同对不同的生成物区域也有巨大的的影响。

图8给出了试样燃烧边缘的SEM图。由于在铜楔块边缘热量迅速流失其温度比燃烧中心低, 但是MgO形核温度较低, 所需的形核功较小, 试样在燃烧的过程中不断提供热量, 使MgO在较低温度下持续长大, 形成了较大的块状晶体。温度不够高使TiB_2晶粒生长受到限制, 在MgO长大的过程中附着在MgO上形成了细小的、长条状的形态[15]。由于在反应初期温度仍然比燃烧底部较高, 形成了较多量的TiB_2。虽然TiB_2晶粒长大受到抑制, 但仍然占较大比重, 与前文XRD的结果一致。

图9给出了燃烧次中心的SEM图。从图9(a)可见, TiB_2晶粒明显长大且粒径较为均匀, 大部分为200 nm。其原因是, 燃烧次中心比燃烧边缘与燃烧底部的温度较高, 保温时间相对较长, 给TiB_2和MgO晶粒的长大提供了能量条件。图9(b)给出了放大3万倍的燃烧产物形貌, 可清楚的看到球状、长条状以及六角晶型等形态各异的TiB_2晶粒。TiB_2属于六方晶系的C32结构, Ti原子位于六方晶胞上下底的中心和12个角上, 构成了六个五面体间隙, 被6个B原子全部占据, 形成了一种三角Ti原子网与六角B原子网相间排列的晶体结构。这种晶胞轴向的线性对称和径向的平面对称结构, 决定了其在轴向和径向不同的生长趋势。在形核初期形成的微小的球状颗粒, 随着温度升高晶粒逐渐长大, 但是周围热力学条件不尽相同造成晶核周围的能量和温度的起伏, 颗粒沿径向或轴向生长的速率不同, 形成了图中所示的各种形态。晶体上的穿孔, 可能是有杂质气体通过时留下的。

图10给出了燃烧中心的SEM图。图10(a)中的晶粒形态较之燃烧次中心就更加丰富了。试样燃烧期间燃烧中心的温度较高且保温时间较长, 使晶粒得到了比较充足的生长时间和空间, 提供了足够的能量条件, MgO持续长大。一部分TiB_2晶粒附着或镶嵌在MgO晶体上, 由于部分热量被MgO晶体吸收, TiB_2无法持续长大, 形成了细小的颗粒; 另一部分TiB_2晶粒则位于粗大的MgO之间, 由于周围能量

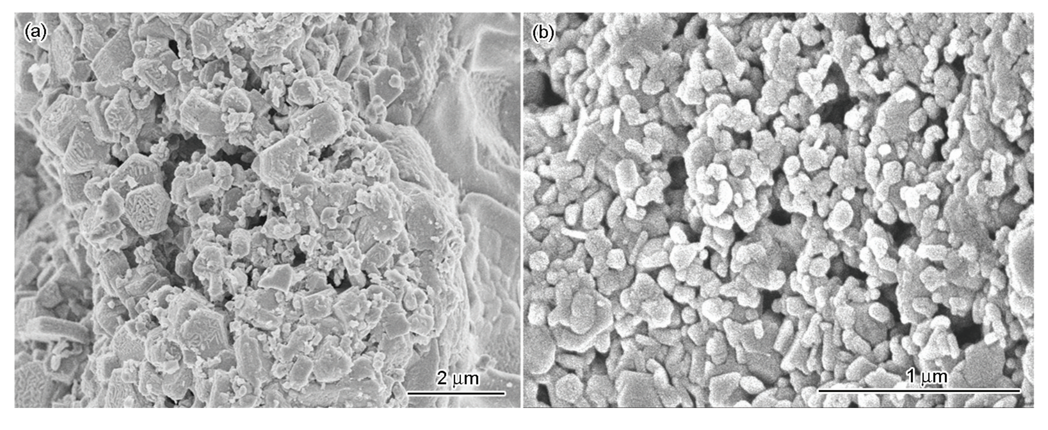


图8 燃烧边缘SEM图

Fig.8 SEM of combustion edge, (a) long strip TiB_2, (b) fine particles of TiB_2

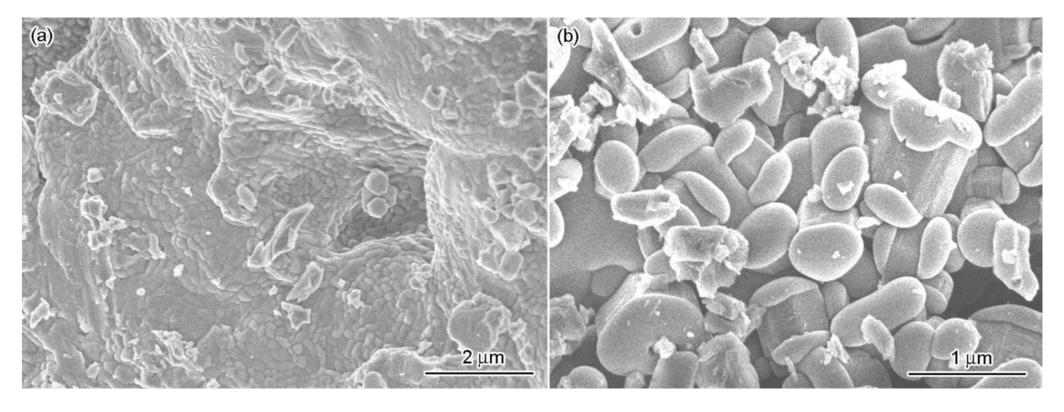


图9 燃烧次中心SEM图

Fig.9 SEM of the second combustion centre, (a) fine particles of TiB_2 (b) different patterns of TiB_2 grains

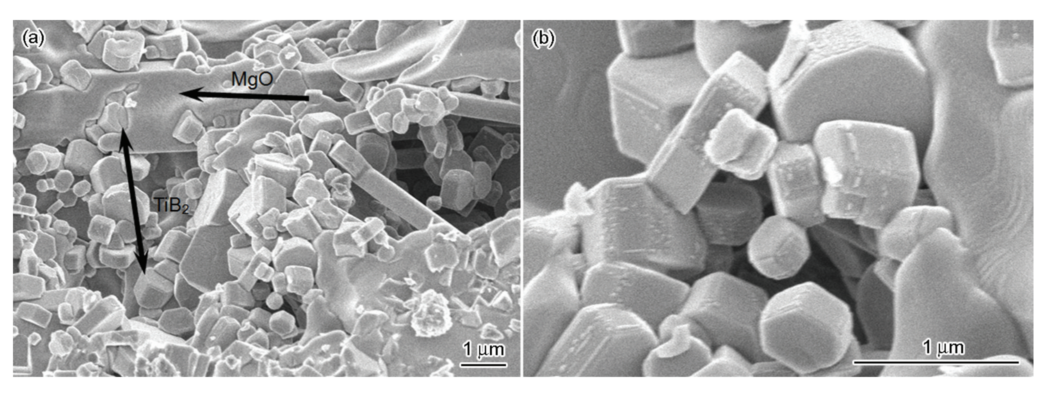


图10 燃烧中心SEM图

Fig.10 SEM of combustion centre, (a) TiB_2 of different growing locations, (b) hexagonal columnar TiB_2

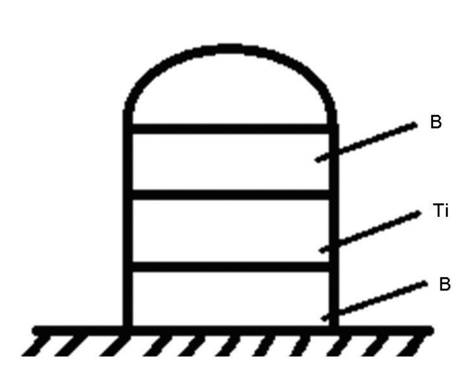


图11 TiB_2生长示意图

Fig.11 Schematic diagram of TiB_2 growing mechanism

条件、成分条件及温度条件较好, 形成了典型的六角晶型, 如图10(b)所示。

根据图10(b)中六棱柱状TiB_2晶体侧面的生长痕迹可以推断: 椭球形晶粒由于其自身的晶体特点, 随着径向(轴向)优势生长形成微小的长条状或片状, 长条状晶经生长长大成为棒晶; 而片晶则继续沿着轴向(径向)继续生长。图11给出了TiB_2晶体的生长示意图。如图所示, Mg先还原B_2O_3得到富集的B层, 然后Mg还原TiO_2得到富集的Ti层, 从而形成片晶。如此层层叠加, 最后长成了典型的六角晶形态[16]。

4 结　论

1. 在Mg-B_2O_3-TiO_2体系的SHS反应过程中, 先由Mg还原B_2O_3得到B和MgO, 然后Mg还原TiO_2得到Ti和MgO, 最后B和Ti结合生成TiB_2。因反应不完全而生成了中间产物Ti_3O_5、Ti_2O_3、TiO, 其生成的可能性依次降低。

2. 在上述体系的SHS反应过程中, MgO先形核长大, 部分TiB_2附着在MgO形核生长成细小球形或长条形颗粒; 部分TiB_2在粗大的MgO之间独立形核, 生长成为典型的六角晶型。

3. TiB_2生长机理是典型的L-S机理, B和Ti交互富集生成典型的六角晶型。

参 考 文 献

1　XIANG Xin, QIN Yan, Research progress of TiB_2 and its composite materials, Journal of Ceramics, **20**(2), 112(1999)
(向　新, 秦　岩, TiB_2及其复合材料的研究进展, 陶瓷学报, **20**(2), 112(1999))

2　ZOU Janping, SHEN Ming, Research progress of TiB_2-based ceramic composites, Scientific Research and Application, **11**, 7(2008)
(邹建平, 沈　明, TiB_2基陶瓷复合材料的研究进展, 科研与应用, **11**, 7(2008))

3　WANG Weiming, FU Zhengyi, JING Mingji, YUAN Runzhang, Preparation of TiB_2 ceramic powders by self-propagating high temperature reduction synthesis, Journal of Silicate, **24**, 52(1996)
(王为民, 傅正义, 金明姬, 袁润章, 自蔓延高温还原合成法制备TiB_2陶瓷粉末, 硅酸盐学报, **24**, 52(1996))

4　FU Zhengyi, YUAN Runzhang, Research of the self-propagating high-temperature synthesis process of TiB_2, Journal of Silicate, **23**, 26(1995)
(傅正义, 袁润章, TiB_2的自蔓延高温合成过程研究, 硅酸盐学报, **23**, 26(1995))

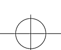
5　MA Aiqun, JIANG Mingxue, Phase diagram analysis of advantage area of TiB_2 synthetic reaction mechanism, Journal of Chinese Nonferrous Metals, **21**, 1409(2011)
(马爱群, 蒋明学, TiB_2合成反应机理的优势区相图分析, 中国有色金属学报, **21**, 1409(2011))

6　LI Zhenxi, CAO Chunxiao, The growth mechanism of boride in Ti-48Al + B alloy, Rare Metal Materials and Engineering, **30**(1), 19 (2001)
(李臻熙, 曹春晓, Ti-48Al+B合金中硼化物的生长机理, 稀有金属材料与工程, **30**(1), 19(2001))

7　Rabiezadeh, A.M.Hadian, A.Ataie, Preparation of alumina/titanium diboride nano-composite powder by milling assisted sol-gel method, Int.Journal of Refractory Metals and Hard Materials, **31**, 121 (2012)

8　Calka, D.Oleszak, Synthesis of TiB_2 by electric discharge assisted mechanical milling, Journal of Alloys and Compounds, **440**, 346 (2007)

9　Riccardo Ricceri, Paolo Matteazzi, A fast and low-cost room temperature process for TiB_2 formation by mechanosynthesis, Materials Science and Engineering, **379**, 341(2004)



10 ZHANG Yanan, DOU Zhihe, Research of growth mechanism TiB_2 micro powder prepared by self-propagating metallurgical method, Journal of Inorganic Materials, **21**, 583(2006)
(张延安, 豆志河, 自蔓延冶金法制备TiB_2微粉的生长机理研究, 无机材料学报, **21**, 583(2006))
11 ZHANG Haijun, LI Faliang, Preparation and microstructure evolution of diboride ultrafine powder by sol-gel and microwave carbothermal reduction method, J Sol-Gel Sci Technol, **45**, 205(2008)
12 LIU Hongwei, ZHANG Long, WANG Jangjian, DU Xingkan, Preparation of TiB_2-TiC composite ceramics by self-reacting injection forming, Journal of Materials Research, **22**(3), 274(2008)
(刘宏伟, 张 龙, 王建江, 杜心康, 自反应喷射成形制备TiB_2-TiC复合陶瓷, 材料研究学报, **22**(3), 274(2008))
13 Kiyotaka Matsuura, Yuki Obara, Keisuke Kojima, Combustion synthesis of boride particle dispersed hard metal from elemental powders, Int.Journal of Refractory Metals & Hard Materials, **27**, 376 (2009)
14 ZHANG Lei, YANG Bing, CHEN Weina, ZHANG Xiaonan, Effects of TiB_2 particles on the grain growth behavior of semi-solid aluminum matrix composites, Casting Technology, **31**(8), 991(2010)
(张 磊, 杨 滨, 陈薇娜, 张晓楠, TiB_2颗粒对半固态铝基复合材料晶粒长大行为的影响, 铸造技术, **31**(8), 991(2010))
15 GAO Wenli, ZHANG Hu, ZHANG Erlin, ZENG Songyan, Surface morphology and formation mechanism of primary TiB_2 crystal in Ti-Al-B alloy, Materials Science and Technology, **10**(4), 387(2002)
(高文理, 张 虎, 张二林, 曾松岩, Ti-Al-B合金中初生TiB_2晶体的表面形貌和形成机制, 材料科学与工艺, **10**(4), 387(2002))
16 GAO Wenli, ZHANG Hu, ZHANG Erlin, ZENG Songyan, The main form of the microstructure of TiB_2 in Ti-Al-B alloy, Casting Technology, **3**, 176(2003)
(高文理, 张 虎, 张二林, 曾松岩, Ti-Al-B合金中TiB_2微观形态的主要存在方式, 铸造技术, **3**, 176(2003))

